

Sistemi $f(p, V, T) = 0$

e.g. gas ideale $pV = nRT$

ma anche gas reale, liquido - vapore, ecc.

$$h.o. \quad T = T(p, V)$$

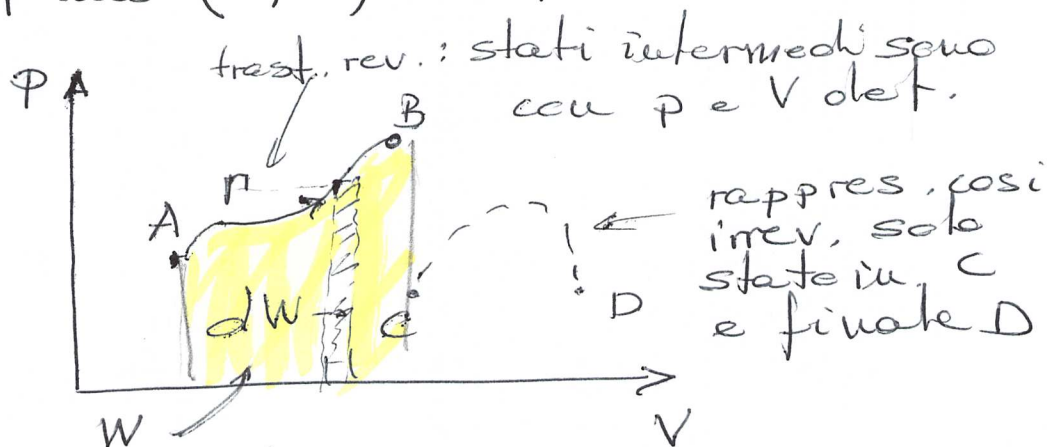
$$p = p(T, V)$$

$$V = V(p, T)$$

lo stato del sistema è determinato
date due qualunque delle tre variabili

Rappresentazione frequente:

piano $(V, p) \rightarrow$ piano di Clapeyron



trasf. infinites: $dW = p dV$

$$A \rightarrow B \quad W = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad \text{se transf. rev}$$

è area tra
curva e asse V

V_A
(r)

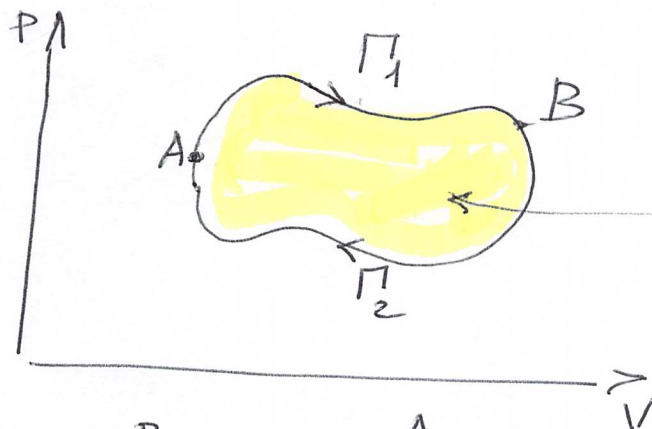
N.B. W dip. in
gen. da Γ

per esempio: isoterma di gas ideale (1 mol)

$$pV = RT = \text{cost.}$$

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = RT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

per transf. ciclica revers.



$W: \bar{e} > 0$ per
percorrenza oraria
 < 0 per antioraria

$$W = \int_{A \Pi_1}^B P dV + \int_{B \Pi_2}^A P dV \neq 0$$

$$\Delta U = U(A) - U(A) = 0$$

1° princ. $dU = \delta Q - \delta W$

dU : differenziale esatto

$$\Delta U = \int_A^B dU = U(B) - U(A)$$

non dip. da transf.

$$\left. \begin{aligned} W &= \int_A^B \delta W \\ Q &= \int_A^B \delta Q \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{dipende} \\ \text{dipendono da transf.} \end{array}$$

$A: T_A; B: T_B \quad C = \frac{Q}{\Delta T}$ dip. da

transf. perché Q dip. da transf.

(salvo il caso già trattato: $dV=0 \Rightarrow \delta W=0$
 $\delta Q = dU = dQ$)

per sistema i cui stati sono descritti
da $f(p, V, T) = 0$

- $V = \text{cost}$ $dQ = dU_V$
 $dQ = C_V dT = dU_V$

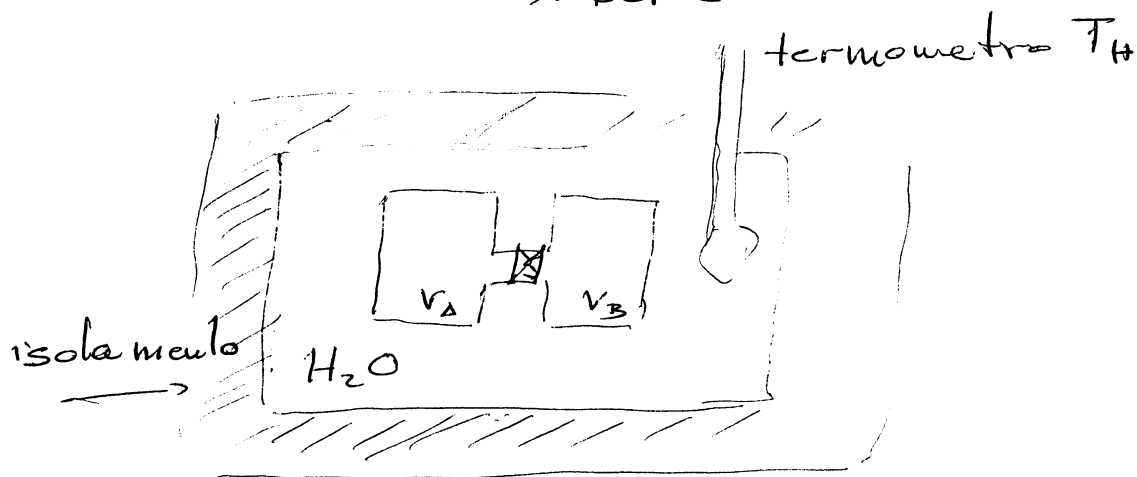
- $p = \text{cost}$

$$dQ = dU_P + dW = dU_P + p dV$$

$$dQ = C_P dT = dU_P + p dV$$

mi aspetto in gen. $C_P \neq C_V$ ma non
conosco relazione tra dU_P e dU_V

gas ideali : esperm. Joule di espansione
libera



- sistema G "gas" ciò che è contenuto in $V_A + V_B$

- sistema H : acqua del calorimetro

G e H è isolato ; termometro misura
temp. di H

i. inizialmente il gas di G è tutto in V_A
termometro mis. $T_{H,i}$

f. gas di G è espanso liberamente in $V_B + V_A$
 $T_{H,f} = T_{H,i}$ (esperm) $\Rightarrow Q_H = 0 \Rightarrow Q_G = 0$

- G è all'equil. termico con H quindi

$$T_{G,f} = T_{G,i}$$

- $V_{G,i} = V_{G,f} \Rightarrow W_G = 0$ $\Delta U_G = W_G + Q_G = 0$

ma V_{A1} e V_{A2} (e quindi P_{A1} e P_{A2}) sono
qualunque, cambia V_A con $\Delta T = 0$ e no

$\Delta V \neq 0; \Delta T = 0; \Delta U = 0$: cambiando V (e P) a $T = \text{cost}$
 U resta costante

$$\Rightarrow U = U(T)$$

energia di gas ideale dip. solo da T

allora: calori molari di gas ideale

• $V = \text{cost}$ $C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT}$ ($U = U(T)$)

$$\Rightarrow \boxed{dU = C_V dT} \text{ gas ideale}$$

• $P = \text{cost}$

$$d(PV) = d(RT)$$

$$P dV + V dP = R dT$$

$$P dV = R dT$$

$$\text{oppo } dQ = C_P dT = dU + P dV$$

$$= C_V dT + R dT$$

$$C_P = \frac{dQ}{dT} = C_V + R$$

$$\boxed{C_P = C_V + R}$$

relazione di
Meyer

è tra calori specifici molari

def: $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$

sperimentalmente si trova

• gas monoatomici $C_v = \frac{3}{2} R$

$$\Rightarrow C_p = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

• gas biatomici

per ampio interv. di T :

$$C_v = \frac{5}{2} R$$

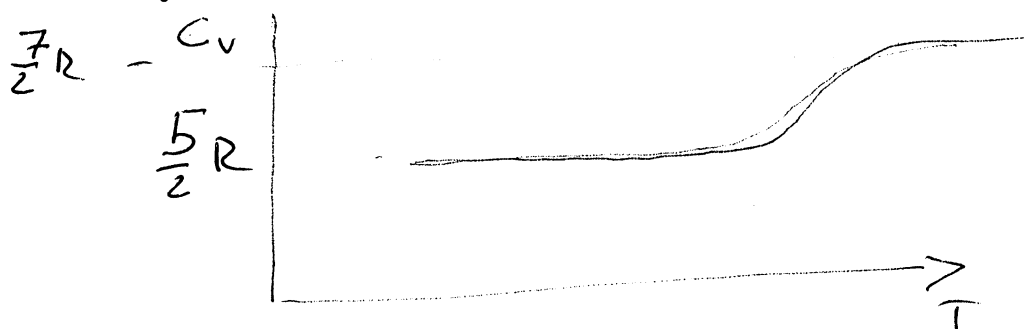
$$\Rightarrow C_p = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

poi a T più elevate C_v aumenta

$$C_v \rightarrow \frac{7}{2} R \Rightarrow C_p = \frac{9}{2} R ; \gamma = \frac{9}{7}$$

ma per "gas ideale biatomico" intendiamo
~~gas~~ gas ideale con $C_v = \frac{5}{2} R$



considereremo gas ideali: $pV = RT$
 $C_v = \text{costante}$ ($C_p = C_v + R$)

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad \text{sempre}$$

$$Q = C_v \Delta T \quad V = \text{cost} \quad \text{isocora}$$

$$Q = C_p \Delta T \quad p = \text{cost.} \quad \text{isobara}$$

trasf. adiabatica reversibile di gas ideale

$$\delta Q = 0 \quad Q = \int \delta Q = 0$$

$$\delta W = -dU \quad \text{diff. esatto}$$

$$dU + dW = 0$$

$$c_v dT + p dV = 0$$

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{integro} = \ln T + \frac{R}{c_v} \ln V = \text{cost}$$

$$\ln T V^{R/c_v} = \text{cost}$$

$$\boxed{T V^{\gamma-1} = \text{cost}}$$

$$T = \frac{pV}{R}$$

$$\boxed{p V^{\gamma} = \text{cost}}$$

$$V = \frac{RT}{p}$$

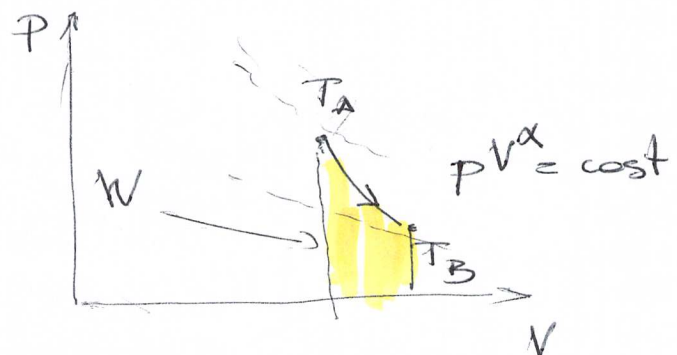
$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{cost}$$

$$\boxed{T p^{\frac{1}{\gamma}-1} = \text{cost}}$$

3 forme per eq. di
adiabatica rever.
di gas ideale

e ancora per adiab. g.i.

$$W = -\Delta U = -c_v \Delta T$$



gas ideali - trafil. - 1 mole

Term 30

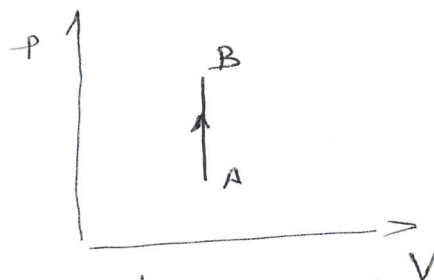
- isocora $V = \text{cost}$

$$W = 0$$

$$\Delta U = C_V (T_B - T_A)$$

$$Q = \Delta U$$

anche



valgono anche per isocora interv.

- isobare $P = \text{cost}$
reversib.

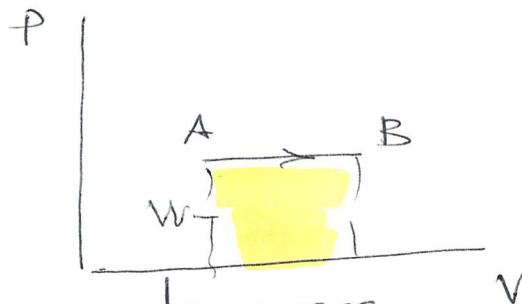
$$W = P (V_B - V_A)$$

$$= R (T_B - T_A)$$

$$Q = C_P (T_B - T_A)$$

$$= \Delta U + W$$

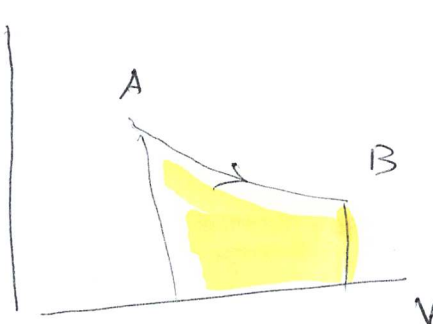
$$= (C_V + R) (T_B - T_A) \quad \text{- solo revers.}$$



- isoterma $T = \text{cost}$
reversib.

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W = RT \ln (V_B - V_A)$$

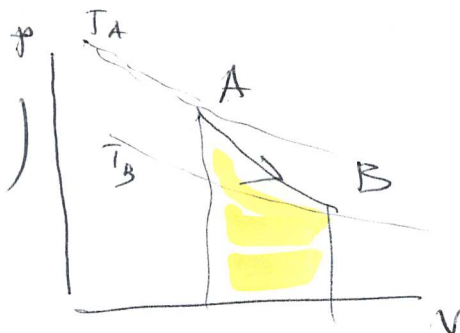


- adiabatica: ~~reversibile~~ $Q = 0$
reversibile

$$Q = 0$$

$$W = -\Delta U = -C_V \Delta T$$

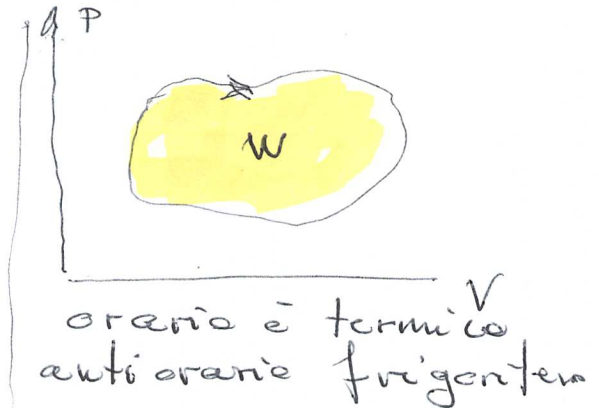
$$= C_V (T_A - T_B)$$



Ciclo termico, o ciclo di
macchina termica: trasformazione ciclica
 in cui $W > 0$ (se $W < 0$ si parla di ciclo
 frigorifero)

trasf. ciclica: $\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q$

$Q = \sum_i^n Q_i$ è la somma al-
 delle Q_i scambiate con
 le n sorgenti (o continuo)
 a temp. T_n



Quantità totale di calore
 assorbita:

$Q_A = \sum_{j(Q_j > 0)} Q_j > 0$ è la somma delle Q_i
 ceduta scambiate con sorgenti
 per le quali il Q è positivo
 N.B. somma su sorgenti non su Q_i

$$Q_C = \sum_{k(Q_k < 0)} Q_k < 0$$

$W = Q = Q_A + Q_C$

- > 0 ciclo termico (raffredda ambiente)
- < 0 ciclo frigorifero (riscalda ambiente)

def rendimento di macchina termica

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} < 1$$

Questioni fondamentali

a. posso costruire macchina termica che non "sprechi" Q_c ? quindi che compia ciclo assorbendo solo Q_A che me (o più) sorgente?

b. Se non sono capace di costruire macchina come in (a) riesco a recuperare gratis Q_c (= senza lavoro) Q_c restituendolo a sorgente/i da cui è stato prelevato?

Sperimentol.
NO: elevo a principio fisico

=> 2° principio termodinam.

c. date due sorgenti (A, T_A), (B, T_B) come ottengo il massimo rendimento di una macchina ~~che~~ termica che scambia calore con le due sorgenti?

- dipende dalla sostanza che uso nella caldaia? (e.g. melto birra invece che acqua?)
- oppure cambia con p di caldaia?

• e qual'è il massimo rendimento

risposta data da Sadi Carnot con argomento corretto anche se nessuno ancora aveva formulato i principi della * termodinamica

* l'argomento di Carnot è stato poi riformulato da Clausius, ma questi assumeva erroneamente la conservazione di Q (fluido calorico) e a farlo quindi apparire sbagliata la dim. di Carnot che era corretta

2° principio

a. Kelvin-Planck: non è possibile effettuare trasformazione il cui unico risultato sia la conversione in lavoro del calore scambiato con un'unica sorgente

b. Clausius non è possibile effettuare trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore $Q > 0$ da sorgente A a sorgente B se $T_B > T_A$ (equivali nel verso opposto al fluire naturale quando A è in contatto termico con B - ricordare def. di $T_B > T_A$)

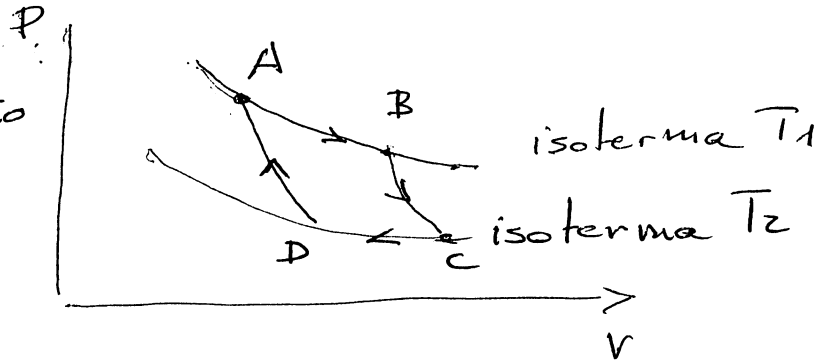
N.B. "unico risultato finale" = sistema deve compiere ciclo

- Il 2° principio non pone alcuna limitazione alla trasf. $W \rightarrow Q$: questa è sempre possibile indipendentemente dalla T (o altro) del sistema a cui si cede $Q > 0$

Ciclo di Carnot

ciclo termico reversibile in cui viene scambiato Q con due sole sorgenti: T_1, T_2

CB e DA sono
adiabatiche: scambio
di ~~per~~ Q avviene
solo a $T_1 \rightarrow Q_1$ e
 $T_2 \rightarrow Q_2$



$$W = Q_1 + Q_2 > 0$$

$T_2 < T_1$: ~~se~~ se fosse $Q_2 > 0$ potrei a fine
ciclo porre T_1 a contatto con T_2 e
restituire a T_2 tutto il calore ceduto
al sistema

Carnot per gas ideale: (1 mole)

AB: isoterma rev. g.i. $\Delta U = 0$ $W_{AB} = Q_{AB} (= Q_1)$

$$W_{AB} = \int_A^B P dV = RT \int_A^B \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

BC: adiab. $W_{BC} = -\Delta U_{BC} = C_V(T_1 - T_2)$

CD: isoterma @ T_2

$$W_{CD} = Q_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

DA: adiab. $W_{DA} = -\Delta U_{DA} = C_V(T_2 - T_1) = -W_{BC}$

$$W = W_{AB} + W_{CD} = Q_2 + Q_1$$

$$Q_2 < 0$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

lungo le adiabatiche: $TV^{\gamma-1} = \text{cost}$

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_B^{\gamma-1} &= T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} &= T_2 V_D^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

quindi: ~~ma~~ $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = -RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

m.b. le T_i sono le temp. definite
da termometro a gas ideale a $V = \text{cost}$

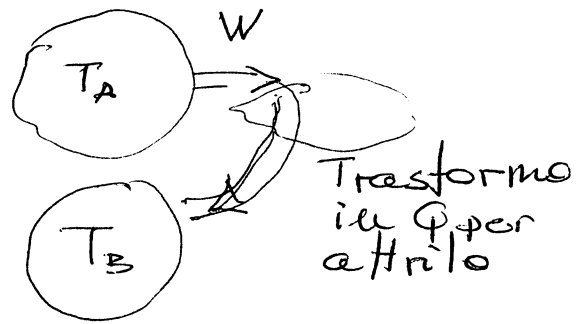
equivalenza di formul. 2° principio

i. ipotesi K-P falso

W_A da sorg. a T_A

$T_B > T_A$

$Q = W_A$ trasp. a T_B
per attrito

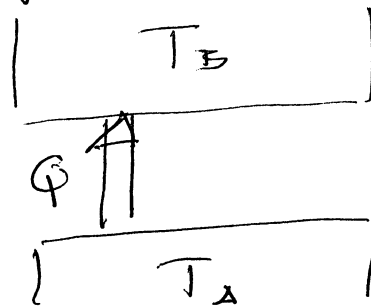


KP falso $\Rightarrow$ Clausius falso

$\rightarrow$ ciclo Carnot qui?

ii ipotesi Clausius falso

$T_B > T_A$



dimensione ciclo Carnot, che scambi
 Q_B a T_B e $-Q$ a T_A

Carnot + dispositivo che trasp. Q da T_A a T_B
= macchina che produce $W = Q_B - Q > 0$
assorbendo $Q_x = Q_B - Q = W$ da T_B
Clausius falso $\Rightarrow$ KP falso

Clausius $\Leftrightarrow$ KP

Nota: in Ciclo ~~reversibile~~^{rev.} tra T_1 e T_2 , $T_1 > T_2$
è necessario $Q_1 > |Q_2|$ altrimenti $W < 0$
e il ciclo inverso $W > 0$ assorbendo $|Q_2|$ a T_2
e scambiando $-|Q_1|$ a T_1 : alla fine
del ciclo potrei restituire Q_1 a T_2 per
contatto termico violando 2° princ.

Rendimento di macchine termiche (Carnot)

Visto per ciclo Carnot g.i. $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $T_2 < T_1$
che succede se invece che g.i. utilizzo altra
sostanza?

Sorgenti T_1, T_2 ; $T_1 > T_2$

macchina A qualsiasi: $Q_{1A} \vartheta T_1$; $Q_2 \vartheta T_2$

B reversibile $Q_{1B} \vartheta T_1$; $Q_2 \vartheta T_2$

$$\eta_A = 1 - \frac{Q_2}{Q_{1A}} \quad ; \quad \eta_B = 1 - \frac{Q_2}{Q_{1B}}$$

$$\text{ipotesi } \eta_A > \eta_B \Rightarrow Q_{1A} > Q_{1B}$$

$$\left. \begin{array}{l} X = A + B^{-1} \\ Q_{X1} = Q_{1A} + Q_{1B} > 0 \\ Q_{X2} = 0 \\ W_X = Q_{1A} + Q_{1B} > 0 \end{array} \right\} \text{viola 2° princ. KP}$$

$$\Rightarrow \eta_A \leq \eta_B$$

se anche A reversibile costruisco

$$Y = A^{-1} + B \text{ e concludo } \eta_B \geq \eta_A$$

$\Rightarrow$ i. tutte le macchine rev.
che lavorano tra T_1 e T_2
hanno uguale rendimento

$$\eta_{12} = (\text{Carnot g.i.}) = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ii. le macchine reversibili hanno
massimo rendimento tra tutte
le macchine operanti tra T_1 e T_2

Temperatura termodinamica

considero una sorgente di riferimento / può essere
cella T.P. o altro } e macchina ^{reversibile} che lavora
tra temperatura T , a cui scambia $Q(T)$, e
sorg. a cui scambia Q_S .

da teorema Carnot ho $\frac{Q(T)}{|Q_S|} = f(T)$ ($\eta = \eta(T, T_S)$
ma T_S ora è riferimento)

$f(T)$ deve essere monotona crescente, altrimenti
combinando due macchine ~~reversibili~~ reversibili,
e ciclo diretto di una e inverso dell'altra
viola 2° principio (v. nota a pag. ciclo Carnot)

Per ogni T posso costruire macchina rev. che
cede Q_S a sorgente di rif.; per $Q(T) < |Q_S|$
ho macchina frigorifera.

$$f(T) = \frac{Q(T)}{|Q_S|} = \vartheta \quad : \quad \vartheta \text{ è univocamente definito} \\ \text{e monotona crescente}$$

assumo ϑ come def. termodinamica di temper.

~~Macchina rev. / Q_1, Q_2, T_1, T_2~~

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

$$\text{ma } \frac{Q(T)}{|Q_S|} = \frac{T}{T_S} = \vartheta \quad (\text{Carnot})$$

$\Rightarrow$ temp. termool. = temp. g.i. a meno
di costante di scala

riolefinisco

$$\boxed{T_{\text{term}} = T_S \vartheta = T}$$

Clausius

per macchina reversibile tra T_1 e T_2 , $T_1 > T_2$

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

- macchina A generica che scambia $Q_1, \dots, Q_n$ con sorgenti a $T_1, \dots, T_n$
- n macchine B_i reversibili che ~~scambiano~~ lavorano tra T_i e T_0 scambiando $-Q_i$ a T_i e Q_{0i} a T_0

- $X = A + \sum_i B_i$ scambia $Q_i - Q_i = 0$ a T_i

$$Q_0 = \sum_i Q_{0i} \text{ a } T_0$$

quindi $Q_0 = W_X \leq 0$ (l'insieme cede calore Q_0 a T_0)

- per ogni B_i $\frac{Q_{0i}}{T_0} + \left(\frac{-Q_i}{T_i} \right) = 0$

$$\text{quindi } \sum_i \left(\frac{Q_{0i}}{T_0} - \frac{Q_i}{T_i} \right) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_0}{T_0} \leq 0$$

Se A è rev. faccio: $X^{-1} = A^{-1} + \sum_i B_i^{-1}$

e con i passaggi v. sopra

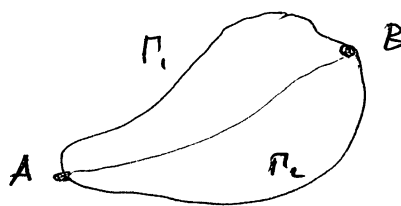
$$\sum_i -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

$\Rightarrow$ per cicli reversibili: $\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0}$ Clausius

se irrev. $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$; in questo caso le T_i sono le temp. delle sorgenti; per trasf. rev. ~~tem~~ temp (sorg) = temp (sist)

per trasf. che scambia $dQ(T)$ a temp T
la relazione di Clausius diviene

$$\oint_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} = 0$$



ma questo equivale a

$$\int_{\Gamma_1}^B \frac{dQ}{T} = - \int_{\Gamma_2}^A \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma_2}^B \frac{dQ}{T}$$

per tutte le trasf.
 Γ_1, Γ_2 reversibili

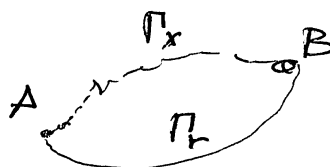
quindi

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A)$$

rev

S : funzione di stato: Entropia
definita a meno di costante

se ho trasformazione $A \xrightarrow{\Gamma_x} B$ irrev.



per Clausius: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

$$\int_{\Gamma_x}^B \frac{dQ}{T} + \int_{\Gamma_r}^A \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad \int_{\Gamma_x}^B \frac{dQ}{T} \leq \int_{\Gamma_r}^B \frac{dQ}{T}$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

irrev

per sistema isolato $dQ = 0$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = 0 \leq S(B) - S(A)$$

$$\Rightarrow \boxed{S(B) \geq S(A)} \quad \text{per sistema isolato}$$

per transf. rev: $S(B) = S(A)$

$\Rightarrow$ Entropia è grandezza conservata
per transf. reversibili di sistemi isolati

1° principio: E universo conservata

2° principio: S universo conservata per transf. rev
 $\Rightarrow S$ universo aumenta